



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 10 2004 042 947 A1 2006.03.09

(12)

## Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: 10 2004 042 947.2

(22) Anmeldetag: 02.09.2004

(43) Offenlegungstag: 09.03.2006

(51) Int. Cl.<sup>8</sup>: C07C 209/48 (2006.01)

C07C 211/27 (2006.01)

C07C 209/82 (2006.01)

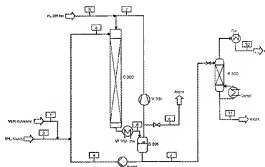
(71) Anmelder:  
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

(72) Erfinder:  
Erfinder wird später genannt werden

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von Xylylendiamin durch kontinuierliche Hydrierung von flüssigem Phthalodinitril

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung von Xylylendiamin durch kontinuierliche Hydrierung von flüssigem Phthalodinitril an einem Heterogenkatalysator in Gegenwart von flüssigem Ammoniak in einem Reaktor, wobei mittels einer Mischeinrichtung ein Strom einer Phthalodinitrilschmelze flüssig in einen Strom von flüssigem Ammoniak zugeführt wird und die flüssige Mischung in den Hydrierreaktor gefahren wird.



## Beschreibung

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Xylylendiamin durch kontinuierliche Hydrierung von flüssigem Phthalodinitril an einem Heterogenkatalysator in Gegenwart von flüssigem Ammoniak in einem Reaktor.

**[0002]** Xylylendiamin (Bis(aminomethyl)benzol) ist ein nützlicher Ausgangsstoff, z.B. für die Synthese von Polyamiden, Epoxyhärtner oder als Zwischenstufe zur Herstellung von Isocyanaten.

**[0003]** Die Bezeichnung „Xylylendiamin“ (XDA) umfasst die drei Isomere ortho-Xylylendiamin, meta-Xylylendiamin (MXDA) und para-Xylylendiamin.

**[0004]** Der Begriff „Phthalodinitril“ (PDN) umfasst die drei Isomere 1,2-Dicyanbenzol = o-Phthalodinitril, 1,3-Dicyanbenzol = Isophthalodinitril = IPDN und 1,4-Dicyanbenzol = Terephthalodinitril.

**[0005]** Die Phthalodinitrile sind Feststoffe (z.B. schmilzt Isophthalodinitril (IPDN) bei 161 °C) und weisen relativ schlechte Löslichkeiten in organischen Lösungsmitteln auf.

**[0006]** Die zweistufige Synthese von Xylylendiamin durch Ammonoxidation von Xylol und anschließender Hydrierung des erhaltenen Phthalodinitrils ist bekannt. Unumgesetzte Dinitrile lassen sich nur sehr schwer vom XDA destillativ trennen.

**[0007]** US-A-4,482,741 (UOP Inc.) beschreibt die Hydrierung von PDN in Gegenwart von Ammoniak, einem spezifischen Katalysator und XDA als Lösungsmittel.

**[0008]** In MXDA beträgt die Löslichkeit von IPDN bei 70 °C ca. 20 Gew.-%.

**[0009]** EP-A2-1 193 247 und EP-A1-1 279 661 (beide Mitsubishi Gas Chem. Comp.) betreffen ein Verfahren zur Reinigung von Isophthalodinitril (IPDN) bzw. ein Verfahren zur Herstellung von reinem XDA.

**[0010]** EP-A2-1 193 244 (Mitsubishi Gas Chem. Comp.) beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von XDA durch Hydrierung von Phthalodinitril, welches in einer vorherigen Stufe durch Ammonoxidation von Xylol synthetisiert wird, wobei das dampfförmige Produkt der Ammonoxidationsstufe direkt mit einem flüssigen organischen Lösungsmittel in Kontakt gebracht wird (Quench) und die erhaltene Quenchlösung oder -suspension der Hydrierung zugeführt wird.

**[0011]** Bevorzugte organische Lösungsmittel sind C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Xylol und Pseudocumol (Spalte 6, Absatz [0027] und [0028]).

**[0012]** US-A-3,069,469 (California Research Corp.) lehrt als Lösungsmittel zur Hydrierung von aromatischen Nitrilen, wie PDN, aromatische Kohlenwasserstoffe, Xylol, Dioxan und aliphatische Alkohole.

**[0013]** DE-A-21 64 169 (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.) beschreibt auf Seite 6, letzter Absatz, die Hydrierung von IPDN zu meta-XDA in Gegenwart eines Ni- und/oder Co-Katalysators in Ammoniak als Lösungsmittel.

**[0014]** GB-A-852,972 (Äquivalent: DE-A-11 19 285) (BASF AG) offenbart die Verwendung von Ammoniak und XDA als Lösungsmittel in der Hydrierung von PDN. Die Herstellung der Edukt-Lösung ausgehend von festem PDN erfolgt in einem Extraschritt in einem separaten Gefäß (vergl. Seite 2, Zeilen 119-120).

**[0015]** JP-A-2003-327563 (Mitsubishi Gas Chem. Co., Inc.) betrifft ein Verfahren zur Festbett-Hydrierung von aromatischen Dinitrilen, die als 1-10 Gew.-%ige Lösungen eingesetzt werden.

**[0016]** Die sechs deutschen Patentanmeldungen mit den Aktenzeichen 10341615.3, 10341632.3, 10341614.5, 10341633.1, 10341612.9 und 10341613.7 (BASF AG) vom 10.09.03 betreffen jeweils Verfahren zur Herstellung von XDA.

**[0017]** Eine parallele deutsche Patentanmeldung mit gleichem Anmeldetag (BASF AG) betrifft ein Verfahren zur Herstellung von XDA durch kontinuierliche Hydrierung von flüssigem Phthalodinitril an einem Heterogenkatalysator in Gegenwart von flüssigem Ammoniak in einem Reaktor, bei dem ein Teil des Reaktorausstrags als flüssiger Umlaufstrom kontinuierlich zum Reaktoreingang zurückgeführt wird (Kreislauffahrweise), in dem mittels einer Mischeinrichtung ein Strom einer Phthalodinitrilschmelze flüssig in den Umlaufstrom um den Hydrierreaktor zugefahren wird, wobei der Phthalodinitril-Umsatz im Reaktor bei einfachem Durchgang größer 99 % beträgt, und der Umlaufstrom zu größer 93 Gew.-% aus flüssigem Ammoniak und Xylylendiamin besteht und kein weiteres Lösungsmittel für Phthalodinitril enthält.

**[0018]** Bei den unterschiedlichen Verfahren zur Herstellung von Phthalodinitril fällt dieses als Feststoff oder gelöst in einem Lösungsmittel, z.B. Pseudocumol, oder als Schmelze an. Die Handhabung von Feststoffen ist üblicherweise schwierig und umständlich. Die Weiterverarbeitung in einem Lösungsmittel erfordert wegen der geringen Löslichkeit von Phthalodinitril in Lösungsmitteln wie o-Xylol, m-Xylol, p-Xylol, Pseudocumol, Mesitylen, Ethylbenzol oder Methylpyridin sehr große Lösungsmittelmengen, die nach der Hydrierung in der Regel destillativ abgetrennt werden müssen, was – entsprechend den großen Mengenströmen – große Apparate und einen hohen Energieaufwand erfordert. Alternativ ist eine Ex-

traktion des PDNs mit Wasser mit anschließender Destillation möglich. Auch hier ist der Energieaufwand groß, da das Wasser abdestilliert und das Lösungsmittel – zumindest im Teilstrom – regeneriert werden muss.

**[0019]** Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein verbessertes wirtschaftliches Verfahren zur Herstellung von Xylylendiamin, insbesondere meta-Xylylendiamin, mit hoher Selektivität, Ausbeute und Raum-Zeit-Ausbeute (RZA) aufzufinden, welches bei mit Verfahren des Stands der Technik vergleichbaren Durchsätzen aufgrund verringerter Stoffströme, insbesondere Lösungsmittelströme, inkl. Rückführströme, verkleinerte und/oder weniger Apparate und Maschinen ermöglicht.

**[0020]** Demgemäß wurde ein Verfahren zur Herstellung von Xylylendiamin durch kontinuierliche Hydrierung von flüssigem Phthalodinitril an einem Heterogenkatalysator in Gegenwart von flüssigem Ammoniak in einem Reaktor gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass mittels einer Mischeinrichtung ein Strom einer Phthalodinitrilschmelze flüssig in einen Strom von flüssigem Ammoniak zugefahren wird und die flüssige Mischung in den Hydrierreaktor gefahren wird.

**[0021]** Bevorzugt findet das erfindungsgemäße Verfahren Anwendung zur Herstellung von meta-Xylylendiamin (MXDA) durch Hydrierung von Isophthalodinitril (IPDN), welches insbesondere in einer vorherigen Stufe durch Ammonoxidation von meta-Xylol synthetisiert wurde.

**[0022]** Das geschmolzene Phthalodinitril kann beispielsweise aus einem einer Ammonoxidation nachgeschalteten Quench, einer Eindampfstufe oder einer Destillationskolonne kommen, wobei das Phthalodinitril z.B. jeweils als Schmelze über Sumpf dieser thermischen Trennapparate abgetrennt wird, wie z.B. in der deutschen Patentanmeldung Nr. 10341633.1 vom 10.09.03 (BASF AG) beschrieben.

**[0023]** Alternativ kann im erfindungsgemäßen Verfahren auch aufgeschmolzenes, zuvor als Feststoff vorliegendes PDN eingesetzt werden. Das Aufschmelzen kann z.B. mittels eines Extruders erfolgen.

**[0024]** Vorteil der Eindosierung des PDNs als Schmelze in den flüssigen Ammoniak ist, dass das Phthalodinitril bereits unmittelbar nach der Vermischung verdünnt und bei deutlich reduzierter Temperatur vorliegt, bevor es mit Xylylendiamin (aus dem optionalen Umlaufkreis oder im Hydrierreaktor gebildet) in Kontakt kommt, wodurch eine ungewünschte Reaktion zwischen Nitrit und Produkt weitgehend unterdrückt werden kann. Außerdem kann die Schmelzedosierung bei einem Druck erfolgen, der kleiner ist

als der Reaktordruck, wodurch eine kostengünstigere Schmelzepumpe eingesetzt werden kann. Die Lösung kann dann anschließend auf den gewünschten Reaktordruck komprimiert werden.

**[0025]** Das Zufahren und Lösen der Phthalodinitrilschmelze in flüssigem Ammoniak erfordert eine Mischeinrichtung, bevorzugt eine Mischdüse, welche im einfachsten Fall durch ein Rohrleitungs-T-Stück realisiert werden kann. Bevorzugt weist der Düsenmund eine Verjüngung auf.

**[0026]** Die Ströme werden getrennt zugeführt und im anschließenden Rohr auf Grund der herrschenden Turbulenz vermischt und homogenisiert. Vorteilhaft kann zusätzlich ein statischer Mischer nachgeschaltet werden. Es wird jedoch kein zusätzlicher Apparat, wie etwa ein Rührkessel zum Lösen von (festem oder flüssigem) Phthalodinitril in einem Lösungsmittel benötigt.

**[0027]** Bevorzugt ist die Mischeinrichtung am Ort der Phthalodinitrilzufuhr in den Strom von flüssigem Ammoniak auf eine Temperatur im Bereich von 1 bis 40 °C, besonders im Bereich von 5 bis 25 °C, oberhalb des Schmelzpunktes des eingesetzten Phthalodinitrils beheizt.

**[0028]** Bevorzugt erfolgt die PDN-Zufuhr praktisch bei einem Absolutdruck zwischen 15 bar und dem Reaktordruck. Der Mindestdruck ergibt sich aus der besonders bevorzugten Randbedingung, dass bei der Vermischung und der sich einstellenden Mischtemperatur keine Verdampfung eintritt, sondern die Mischung flüssig bleibt. Er ist somit von der Ausgangstemperatur und dem Mengenverhältnis der zu mischenden Komponenten abhängig. Eine Vermischung bei niedrigem Druck, z.B. 40 bar, bietet den Vorteil, dass die Schmelzepumpe nicht für den deutlich höheren Reaktordruck ausgelegt werden muss. Die PDN-Lösung in Ammoniak muss in diesem Fall jedoch noch mittels einer – konstruktiv einfacheren – Hochdruckpumpe auf den Reaktordruck komprimiert werden. Auf letztere kann verzichtet werden, falls die Vermischung bereits bei Reaktordruck erfolgt. Welche Variante zu bevorzugen ist, richtet sich nach Verfügbarkeit der Apparate und Maschinen sowie nach wirtschaftlichen Gesichtspunkten.

**[0029]** Besonders bevorzugt wird mittels einer Mischdüse als Mischeinrichtung das flüssige Phthalodinitril in den Strom von flüssigem Ammoniak eingedüst.

**[0030]** Eine bevorzugte Ausführungsform der Mischdüse ist in **Abb. 2** im Anhang dargestellt. Die Beheizung der Mischdüse kann z.B. mit Dampf, Wärmeträgeröl oder auch elektrisch erfolgen.

**[0031]** Der Zulauf des flüssigen Ammoniaks kann

über einen oder mehrere radial oder tangential angebrachte Stutzen erfolgen, z.B. wie in der **Abb. 3** gezeigt.

**[0032]** Wichtig ist die lokal hohe Strömungsgeschwindigkeit (hoher Impulsstrom und Turbulenz), so dass eine schnelle Vermischung (Homogenisierung) eintritt. Bei laminarer Strömung reicht der Stoffaustausch zur Homogenisierung nicht aus und die Ströme werden nur unzureichend gemischt (Schlierenbildung).

**[0033]** Geeignete Mischdüsen sind z.B. in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. Auflage, Vol. B4, Seiten 565-569, beschrieben.

**[0034]** In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird ein Teil des Reaktorausstrags als flüssiger Umlaufstrom kontinuierlich zum Reaktoreingang zurückgeführt (Kreislauf-fahrweise) und die flüssige Mischung aus Ammoniak und Phthalodinitril in den Umlaufstrom um den Hydrierreaktor zugefahren, wobei der Umlaufstrom zu größer 93 Gew.-% aus flüssigem Ammoniak und Xylylendiamin besteht.

**[0035]** Durch Anwendung eines Kreislaufstromes kann die Phthalodinitrillösung weiter verdünnt oder die Menge an frischem Ammoniak reduziert werden. In jedem Fall wird im Reaktor eine hohe Ammoniak-konzentration erreicht, was sich wiederum günstig auf die Selektivität auswirkt.

**[0036]** Das erfindungsgemäße Verfahren ist in einer vorteilhaften Ausführungsform weiterhin dadurch gekennzeichnet, dass das Reaktorgemisch kein weiteres Lösungsmittel für Phthalodinitril enthält.

**[0037]** Der Phthalodinitril-Umsatz im Hydrierreaktor beträgt bei einfachem Durchgang bevorzugt größer 99 %, besonders größer 99,5 %, ganz besonders größer 99,9 %, insbesondere größer 99,95 %, ganz besonders größer 99,97 %. Im Hydrierreaktor wird also durch entsprechende Einstellung der Reaktionsbedingungen (Druck, Temperatur, Molverhältnisse von PDN, NH<sub>3</sub> und H<sub>2</sub>, Katalysator, Mengenströme, Verweilzeit im Reaktor) praktisch Vollumsatz gefahren.

**[0038]** Bevorzugt besteht der flüssige Umlaufstrom (gemäß der Verfahrensvariante mit Kreislauf-fahrweise) zu größer 94 Gew.-%, insbesondere größer 95 Gew.-%, ganz besonders größer 96 Gew.-%, aus flüssigem Ammoniak und Xylylendiamin; den Rest bilden Nebenkomponenten.

**[0039]** Nebenkomponenten im flüssigen Umlaufstrom (Kreislaufstrom) können bei der Reaktion gebildete Nebenprodukte sowie gelöste Gase und mit dem Phthalodinitril zugeführte Nebenkomponen-

ten, jedoch kein weiteres Lösungsmittel, z.B. organisches Lösungsmittel, für Phthalodinitril sein.

**[0040]** Der Umlaufstrom (gemäß der Verfahrensvariante mit Kreislauf-fahrweise) enthält bevorzugt im Bereich von 25 bis 90 Gew.-%, besonders 30 bis 70 Gew.-%, insbesondere 45 bis 60 Gew.-%, flüssigen Ammoniak.

**[0041]** Der Teil des flüssigen Reaktorausstrags, der (gemäß der Verfahrensvariante mit Kreislauf-fahrweise) als Umlaufstrom kontinuierlich zum Reaktoreingang zurückgeführt wird, macht bevorzugt 20 bis 95 Gew.-%, besonders 50 bis 92 Gew.-%, insbesondere 75 bis 90 Gew.-%, des gesamten flüssigen Reaktorausstrags aus.

**[0042]** Das Gewichtsverhältnis von Phthalodinitril/Ammoniak-Zulaufstrom zu Umlaufstrom (gemäß der Verfahrensvariante mit Kreislauf-fahrweise) liegt bevorzugt im Bereich von 0,05 bis 5, besonders im Bereich von 0,1 bis 2,0, insbesondere im Bereich von 0,15 bis 1,0.

**[0043]** Die Reaktionstemperatur liegt bevorzugt im Bereich von 40 bis 150 °C, besonders bevorzugt 60 bis 135 °C, insbesondere 70 bis 130 °C.

**[0044]** Die Ammoniakmenge, die Menge des optional vorhandenen Kreislaufstromes (gemäß der Verfahrensvariante mit Kreislauf-fahrweise) und die Reaktor-zulauftemperatur werden so eingestellt, dass die Reaktoraustrittstemperatur den gewünschten Maximalwert (z.B. 130 °C) nicht überschreitet, da mit zunehmender Temperatur verstärkt Nebenprodukte gebildet werden. Die Reaktor-zulauftemperatur wird so eingestellt (z.B. durch einen zusätzlichen Wärmeübertrager oder, bevorzugt, durch geeignete Einstellung der Temperatur der zu mischenden Ströme), dass die Reaktion hinreichend schnell verläuft und Vollumsatz erreicht wird. Durch Variation von Kreislaufmengenstrom bzw. Frischmengenstrom an Ammoniak ist es somit möglich, sowohl Eintritts- als auch Austrittstemperatur des Reaktors einzustellen und optimal an die ablaufenden Reaktionen anzupassen und so die XDA-Ausbeute zu optimieren.

**[0045]** Die Hydrierung wird bevorzugt bei einem Absolutdruck im Bereich von 100 bis 300 bar, insbesondere 120 bis 220 bar, ganz besonders 150 bis 200 bar, durchgeführt.

**[0046]** Für die Hydrierung können dem Fachmann bekannte Katalysatoren und Reaktoren (insbesondere Rohrreaktoren oder Rohrbündelreaktoren; Festbett- oder Suspensionsfahrweise) angewendet werden.

**[0047]** Bei der Katalysatorfestbett-fahrweise ist sowohl die Sumpf- als auch die Rieselfahrweise mög-

lich. Bevorzugt ist eine Rieselfahrweise.

**[0048]** Bevorzugt wird der Reaktor adiabatisch betrieben, während die entstehende Reaktionswärme über einen im Umlaufkreis eingebauten Kühler sowie optional mit dem verwendeten Kreisgas abgeführt wird. Dies erhöht zusätzlich die Selektivität der Reaktion durch die weitere Unterdrückung von Nebenprodukten.

**[0049]** Alternativ ist aber auch ein gekühlter Reaktor, beispielsweise ein Rohrbündelreaktor, einsetzbar.

**[0050]** Bevorzugt sind Katalysatoren, die Kobalt und/oder Nickel und/oder Eisen, als Vollkatalysator oder auf einem inerten Träger, enthalten.

**[0051]** Besonders bevorzugt wird die Hydrierung an einem Mangan-dotierten Cobalt-Vollkatalysator durchgeführt.

**[0052]** Geeignete Katalysatoren sind beispielsweise Raney-Nickel, Raney-Cobalt, Co-Vollkontakt, Titan-dotiertes Cobalt auf Träger (JP-A-2002 205980), Ni auf  $\text{SiO}_2$ -Träger (WO-A-2000/046179), Co/Ti/Pd auf  $\text{SiO}_2$ -Träger (CN-A-1 285 343, CN-A-1 285 236) und Nickel und/oder Cobalt auf Zirkoniumdioxid-Träger (EP-A-1-2 62 232).

**[0053]** Beispiele für weitere geeignete Katalysatoren finden sich z.B. in den Anmeldungen GB-A-852,972 (Äquivalent: DE-A-11 19 285) (BASF AG), DE-A-12 59 899 (BASF AG) und den US Patenten Nr. 3,069,469 (California Research Corp.) und 4,482,741 (UOP Inc.).

**[0054]** Besonders bevorzugte Katalysatoren sind die in EP-A1-742 045 (BASF AG) offenbarten Cobalt-Vollkontakte, dotiert mit Mn, P, und Alkalimetall (Li, Na, K, Rb, Cs). Die katalytisch aktive Masse dieser Katalysatoren besteht vor der Reduktion mit Wasserstoff aus 55 bis 98 Gew.-%, insbesondere 75 bis 95 Gew.-%, Cobalt, 0,2 bis 15 Gew.-% Phosphor, 0,2 bis 15 Gew.-% Mangan und 0,05 bis 5 Gew.-% Alkalimetall, insbesondere Natrium, jeweils berechnet als Oxid.

**[0055]** Weitere geeignete Katalysatoren sind die in EP-A-963 975 (BASF AG) offenbarten Katalysatoren, deren katalytisch aktive Masse vor der Behandlung mit Wasserstoff 22 bis 40 Gew.-%  $\text{ZrO}_2$ , 1 bis 30 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Kupfers, berechnet als CuO, 15 bis 50 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Nickels, berechnet als NiO, wobei das molare Ni: Cu-Verhältnis größer 1 ist, 15 bis 50 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Kobalts, berechnet als CoO, 0 bis 10 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Aluminiums

und/oder Mangans, berechnet als  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bzw.  $\text{MnO}_2$ , und keine sauerstoffhaltigen Verbindungen des Molybdäns enthält,

beispielsweise der in loc. cit., Seite 17, offenbarte Katalysator A mit der Zusammensetzung 33 Gew.-% Zr, berechnet als  $\text{ZrO}_2$ , 28 Gew.-% Ni, berechnet als NiO, 11 Gew.-% Cu, berechnet als CuO und 28 Gew.-% Co, berechnet als CoO,

die in EP-A-696 572 (BASF AG) offenbarten Katalysatoren, deren katalytisch aktive Masse vor der Reduktion mit Wasserstoff 20 bis 85 Gew.-%  $\text{ZrO}_2$ , 1 bis 30 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Kupfers, berechnet als CuO, 30 bis 70 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Nickels, berechnet als NiO, 0,1 bis 5 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Molybdäns, berechnet als  $\text{MoO}_3$ , und 0 bis 10 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Aluminiums und/oder Mangans, berechnet als  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bzw.  $\text{MnO}_2$ , enthält, beispielsweise der in loc. cit., Seite 8, offenbarte Katalysator mit der Zusammensetzung 31,5 Gew.-%  $\text{ZrO}_2$ , 50 Gew.-% NiO, 17 Gew.-% CuO und 1,5 Gew.-%  $\text{MoO}_3$ ,

und die in WO-A-99/44984 (BASF AG) beschriebenen Katalysatoren enthaltend (a) Eisen oder eine Verbindung auf der Basis von Eisen oder deren Gemische, (b) von 0,001 bis 0,3 Gew.-% bezogen auf (a) eines Promotors auf der Basis von 2, 3, 4 oder 5 Elementen ausgewählt aus der Gruppe Al, Si, Zr, Ti, V, (c) von 0 bis 0,3 Gew.-% bezogen auf (a) einer Verbindung auf der Basis eines Alkali- und/oder Erdalkalimetalls, sowie (d) von 0,001 bis 1 Gew.-% bezogen auf (a) Mangan.

**[0056]** Das erfindungsgemäße Verfahren lässt sich z.B. wie folgt ausführen:

In **Abb. 1** ist eine mögliche Anordnung des Hydrierreaktors einschließlich des optionalen Umlaufkreises und eines Wärmeübertragers dargestellt. Die Phthalodinitrilschmelze wird als Strom [1] zugeführt und mit dem flüssigen Ammoniak [2] gemischt. Die Mischung wird entweder mit dem optional vorhandenen Umlaufkreis [4] gemischt oder direkt dem Reaktor zugeführt. Zum besseren Vermischen mit dem Umlaufkreis kann z.B. ein statischer Mischer verwendet werden.

**[0057]** Wasserstoff und ggf. Kreisgas können mittels eines optionalen Wärmeübertragers auf die gewünschte Reaktorzuauftemperatur erwärmt werden. Gas und Flüssigkeit können gemeinsam oder – bevorzugt – getrennt dem Reaktor zugeführt werden. Bevorzugt wird die Temperatur der zu mischenden Ströme mittels Wärmeübertrager so eingestellt, dass hinter dem Mischpunkt kein Wärmeübertrager mehr erforderlich ist. Im Reaktor erfolgt die Hydrierung praktisch quantitativ, so dass im Reaktionsausgang praktisch kein Phthalodinitril mehr vorhanden ist. Der Reaktionsausgang kann dann abgekühlt werden, und Gas und Flüssigkeit werden unter Druck in einem

Hochdruckabscheider getrennt. Bei Kreisflüssigkeitsfahrweise wird ein Teil der Flüssigkeit aus dem Reaktionsaustrag ohne Aufarbeitung im Kreis gefahren (Strom [4]). Ansonsten wird der Reaktionsaustrag der Aufarbeitung (Strom [9]) zugeführt. Ein Teil des Gases wird ausgeschleust, um die Aufpegelung von Inerten ( $\text{CO}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CH}_4$ , Edelgase, etc.) zu vermeiden. Der größte Teil des Gases wird über einen Verdichter zum Reaktoreingang zurückgeführt. Bei nicht zu hohem Druckverlust im Reaktor kann hierzu bevorzugt auch eine Ejektorstrahldüse („Wasserstrahlpumpe“) verwendet werden. Insgesamt kann die Kreisgasmenge in weiten Bereichen variiert werden, etwa vom mehrfachen der Frischgasmenge bis hin zu Null (Fahrweise ohne Kreisgas). Die Kreisgasfahrweise ist günstig, um den Reaktor für einen guten Stoffübergang ausreichend gassseitig zu belasten und um für Inertgase einen hinreichenden Schleppestrom zur Verfügung zu stellen, um sie am Reaktorausgang ausschleusen zu können. Zusätzlich kann ein Teil der Reaktionswärme mit dem Gasstrom abgeführt werden. Mit zunehmender Temperatur verdampft eine zunehmende Menge an Ammoniak, was den kühlenden Effekt des Kreisgases noch verstärkt. Der Reaktionsaustrag (Strom [9]) wird dann zunächst einer Druckdestillation zugeführt, in der flüssiger Ammoniak über Kopf (Strom [10]) und weitgehend ammoniakfreies, rohes Xylylendiamin über Sumpf (Strom [11]) gewonnen werden, wobei der Ammoniak in kondensierter Form wieder der Hydrierstufe zugeführt werden kann. Das rohe Xylylendiamin wird z.B. durch Destillation weiter gereinigt.

**[0058]** Im erfindungsgemäßen Verfahren kann das Gewichtsverhältnis der Frischzuläufe von Dinitril und Ammoniak (z.B. gem. **Abb. 1** das Verhältnis von Strom [1] zu Strom [2]) um so größer gewählt werden, je größer der Kreislaufstrom (gemäß der Verfahrensvariante mit Kreislaufverfahren) ist. Der Ammoniakmengenstrom ist nach unten hin durch die Löslichkeit von PDN in flüssigem Ammoniak bei der gegebenen Temperatur begrenzt (z.B. beträgt die Löslichkeit von IPDN in  $\text{NH}_3$  bei  $40^\circ\text{C}$  ca. 45 Gew.-%). Bevorzugt beträgt das Einsatzstoff-Gewichtsverhältnis von Dinitril zu Ammoniak 1 : 0,5 bis 1 : 10, vorzugsweise 1 : 0,6 bis 1 : 5, besonders bevorzugt 1 : 0,9 bis 1 : 3,5.

**[0059]** Bei der Fahrweise ohne Kreisflüssigkeit trägt das Einsatzstoff-Gewichtsverhältnis von Dinitril zu Ammoniak bevorzugt 1 : 2,5 bis 1 : 100, vorzugsweise 1 : 4 bis 1 : 13, besonders bevorzugt 1 : 5 bis 1 : 10.

#### Isolierung des XDA's:

**[0060]** Nach der Hydrierung wird der eingesetzte Ammoniak abgetrennt, z.B. abdestilliert.

**[0061]** Bevorzugt erfolgt eine Reinigung des Xylylendiamins durch Abdestillation leichtersiedender

Nebenprodukte (bei gleichem Druck) über Kopf und destillativer Abtrennung von schwerersiedenden Verunreinigungen über Sumpf.

**[0062]** Besonders bevorzugt ist die Fahrweise, in der man nach der Hydrierung den Ammoniak sowie gegebenenfalls leichtsiedende Nebenprodukte über Kopf abdestilliert und danach schwerersiedende Verunreinigungen vom Xylylendiamin destillativ über Sumpf abtrennt.

**[0063]** In einer besonderen Ausführungsform kann die Abtrennung leichter- und schwerersiedender Nebenprodukte auch in einer Seitenabzugs- oder Trennwandkolonne erfolgen, wobei reines Xylylendiamin über einen flüssigen oder gasförmigen Seitenabzug gewonnen wird.

**[0064]** Je nach gewünschter Reinheit wird das Produkt (XDA) zusätzlich mit einem organischen Lösungsmittel, bevorzugt einem aliphatischen Kohlenwasserstoff, insbesondere einem cycloaliphatischen Kohlenwasserstoff, ganz besonders Cyclohexan oder Methylcyclohexan, extrahiert.

**[0065]** Diese Reinigung durch Extraktion kann z.B. gemäß DE-A-1 074 592 (BASF AG) erfolgen.

#### Beispiele

##### Beispiel 1:

**[0066]** 90 g/h geschmolzenes IPDN (kommerzielles, geschupptes IPDN, welches durch Erhitzen auf ca.  $170^\circ\text{C}$  aufgeschmolzen wurde) wurden mittels eines Rohrleitungs-T-Stücks mit 90 g/h Frisch-Ammoniak gelöst. Dies entspricht der Löslichkeit bei  $45^\circ\text{C}$ . Die berechnete Mischtemperatur bei idealer Vermischung beträgt  $74^\circ\text{C}$ , wenn Ammoniak bei  $25^\circ\text{C}$  zudosiert wird. Der Siededruck beträgt 32,3 bar (abs.), d.h. oberhalb dieses Druckes bleibt die Mischung flüssig und es findet keine Verdampfung von Ammoniak statt. Die Lösung wurde in einen Kreislaufstrom (ca. 1000 g/h) bestehend aus dem flüssigen Rückführstrom des Reaktorausstrags gefahren. Die erhaltene Reaktionsmischung wurde kontinuierlich in einen Rohreaktor an einem Kobalt-Vollkontakt bei  $90^\circ\text{C}$  und 200 bar hydriert. Der abgezogene Teil des Reaktorausstrags wurde in einer Ammoniakkolonne vom Großteil der Ammoniakmenge befreit und über GC-untersucht. Bei Vollumsatz des eingesetzten IPDN (d.h. Umsatz größer 99,95 %; per GC kein Edukt mehr nachweisbar) lag die Selektivität bei 93 %.

**[0067]** In anschließenden Destillationsschritten wurden zuerst Rest-Ammoniak und leichtsiedende Nebenkomponenten abgetrennt. Nach Abtrennung der hochsiedenden Verunreinigungen über Sumpf wurde MXDA als Kopfprodukt einer Destillationskolonne in

einer Reinheit von mehr als 99,9 Gew.-% erhalten.

#### Beispiel 2:

[0068] 90 g/h geschmolzenes IPDN (kommerzielles, geschupptes IPDN, welches durch Erhitzen auf ca. 170°C aufgeschmolzen wurde) wurden mittels eines Rohrleitungs-T-Stücks mit 270 g/h Frisch-Ammoniak gelöst. Die berechnete Mischtemperatur bei idealer Vermischung beträgt 52°C, wenn Ammoniak bei 25°C zudosiert wird. Der Siededruck beträgt 20,5 bar (abs.), d.h. oberhalb dieses Druckes bleibt die Mischung flüssig und es findet keine Verdampfung von Ammoniak statt. Die Lösung wurde in einen Kreislaufstrom (ca. 900 g/h) bestehend aus dem flüssigen Rückführstrom des Reaktorausstrags gefahren. Die erhaltene Reaktionsmischung wurde kontinuierlich in einen Rohreaktor an einem Kobalt-Vollkontakt bei 90°C und 200 bar hydriert. Der abgezogene Teil des Reaktorausstrags wurde in einer Ammoniakkolonne vom Großteil der Ammoniakmenge befreit und über GC-untersucht. Bei Vollumsatz des eingesetzten IPDN lag die Selektivität bei 95 %.

[0069] In anschließenden Destillationsschritten wurden zuerst Rest-Ammoniak und leichtsiedende Nebenkomponenten abgetrennt. Nach Abtrennung der hochsiedenden Verunreinigungen über Sumpf wurde MXDA als Kopfprodukt einer Destillationskolonne in einer Reinheit von mehr als 99,9 Gew.-% erhalten.

#### Beispiel 3:

[0070] 90 g/h geschmolzenes IPDN (kommerzielles, geschupptes IPDN, welches durch Erhitzen auf ca. 170°C aufgeschmolzen wurde) wurden mittels eines Rohrleitungs-T-Stücks mit 600 g/h Frisch-Ammoniak gelöst. Die berechnete Mischtemperatur bei idealer Vermischung beträgt 41 °C, wenn Ammoniak bei 25°C zudosiert wird. Der Siededruck beträgt 16 bar (abs.), d.h. oberhalb dieses Druckes bleibt die Mischung flüssig und es findet keine Verdampfung von Ammoniak statt. Die erhaltene Reaktionsmischung wurde kontinuierlich in einen Rohreaktor an einem Kobalt-Vollkontakt bei 90°C und 200 bar hydriert. Der abgezogene Teil des Reaktorausstrags wurde in einer Ammoniakkolonne vom Großteil der Ammoniakmenge befreit und über GC-untersucht. Bei Vollumsatz des eingesetzten IPDN lag die Selektivität bei 93 %.

[0071] In anschließenden Destillationsschritten wurden zuerst Rest-Ammoniak und leichtsiedende Nebenkomponenten abgetrennt. Nach Abtrennung der hochsiedenden Verunreinigungen über Sumpf wurde MXDA als Kopfprodukt einer Destillationskolonne in einer Reinheit von mehr als 99,9 Gew.-% erhalten.

### Patentansprüche

#### 1. Verfahren zur Herstellung von Xylylendiamin

durch kontinuierliche Hydrierung von flüssigem Phthalodinitril an einem Heterogenkatalysator in Gegenwart von flüssigem Ammoniak in einem Reaktor, **dadurch gekennzeichnet**, dass mittels einer Mischeinrichtung ein Strom einer Phthalodinitrilschmelze flüssig in einen Strom von flüssigem Ammoniak zugeführt wird und die flüssige Mischung in den Hydrierreaktor gefahren wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1 zur Herstellung von meta-Xylylendiamin durch Hydrierung von Isophthalodinitril.

3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Mischeinrichtung am Ort der Phthalodinitrilzufuhr in den Strom von flüssigem Ammoniak auf eine Temperatur im Bereich von 1 bis 40 °C oberhalb des Schmelzpunktes des eingesetzten Phthalodinitrils beheizt ist.

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass mittels einer Mischdüse als Mischeinrichtung das flüssige Phthalodinitril in den Strom von flüssigem Ammoniak eingedüst wird.

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass ein Teil des Reaktorausstrags als flüssiger Umlaufstrom kontinuierlich zum Reaktoreingang zurückgeführt wird (Kreislauffahrweise) und die flüssige Mischung aus Ammoniak und Phthalodinitril in den Umlaufstrom um den Hydrierreaktor zugefahren wird, wobei der Umlaufstrom zu größer 93 Gew.-% aus flüssigem Ammoniak und Xylylendiamin besteht.

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Reaktorgemisch kein weiteres Lösungsmittel für Phthalodinitril enthält.

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Phthalodinitril-Umsatz im Hydrierreaktor bei einfachem Durchgang größer 99 % beträgt.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Phthalodinitril-Umsatz im Hydrierreaktor bei einfachem Durchgang größer 99,5 beträgt.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Umlaufstrom zu größer 94 Gew.-% aus flüssigem Ammoniak und Xylylendiamin besteht.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass der Umlaufstrom im Bereich von 25 bis 90 Gew.-% flüssigen Ammoniak enthält.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass der Teil des flüssigen Reaktorausstrags, der als Umlaufstrom kontinuierlich zum Reaktoreingang zurückgeführt wird, 20 bis 95 Gew.-% des gesamten flüssigen Reaktorausstrags ausmacht.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass das Gewichtsverhältnis von Phthalodinitril/Ammoniak-Zulaufstrom zu Umlaufstrom im Bereich von 0,05 bis 5 liegt.

13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Hydrierung bei einer Temperatur im Bereich von 40 bis 150 °C durchgeführt wird.

14. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Hydrierung bei einem Absolutdruck im Bereich von 100 bis 300 bar durchgeführt wird.

15. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Hydrierung an einem Katalysator enthaltend Ni, Co und/oder Fe, als Vollkatalysator oder auf einem inerten Träger, durchgeführt wird.

16. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Hydrierung an einem Mangan-dotierten Cobalt-Vollkatalysator durchgeführt wird.

17. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator in einem Rohrreaktor oder Rohrbündelreaktor als Festbett angeordnet ist.

18. Verfahren nach dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, dass der Reaktor in Rieselfahrweise betrieben wird.

19. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Reaktor adiabatisch betrieben wird.

20. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass dem Umlaufstrom in einem Kühler Wärme entzogen wird.

21. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass nach der Hydrierung eine Reinigung des Xylylendiamins durch Abdestillation des Ammoniaks sowie gegebenenfalls leichtersiedender Nebenprodukte über Kopf und destillativer Abtrennung von schwerersiedenden Verunreinigungen über Sumpf erfolgt.

22. Verfahren nach dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, dass das Xylylen-

diamin nach der Destillation zur weiteren Reinigung mit einem organischem Lösungsmittel extrahiert wird.

23. Verfahren nach dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, dass man zur Extraktion Cyclohexan oder Methylcyclohexan verwendet.

Es folgen 2 Blatt Zeichnungen



Abbildung 1

Schema:

**MXDA - Hydrierung von IPDN zu MXDA**

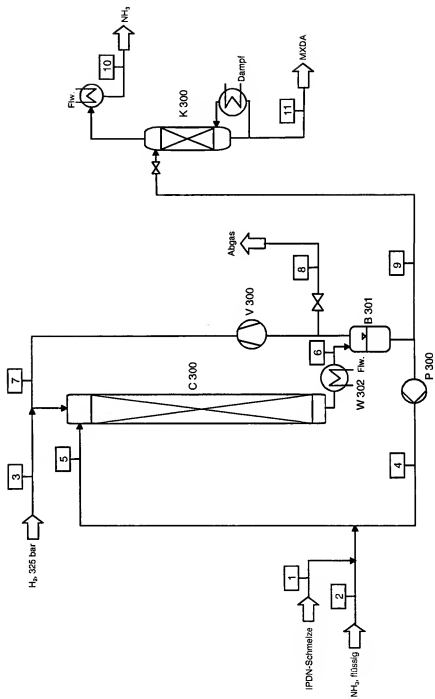


Abbildung 2

Mischdüse

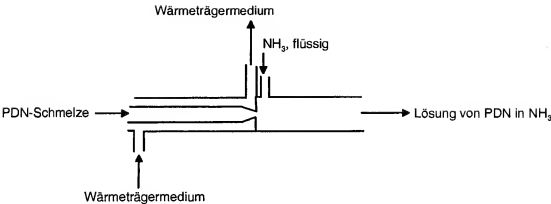


Abbildung 3

